

ПРОБЛЕМЫ ГЕОЛОГИИ И ОСВОЕНИЯ НЕДР

частот. В высокотемпературной области наблюдаемое уменьшение массы для всех образцов имеет общий характер и обусловлено поведением цеолита.

Литература

1. Пармон Н.В., Носков А.С. Каталитические методы подготовки и переработки попутных нефтяных газов // Российский химический журнал – М., 2010. – Т.54. - №5. – С. 40-45.
2. Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л.А. Получение высокооктановых бензинов на модифицированных цеолитах ZSM – 5. // Теоретические основы химической технологии.-М., 2014. – Т.48. - №1. – С.1-7.
3. Erofeev V., Reschetilowski V., Tatarkina A., Khomajakov I., Egorova L., Volgina T. Conversion of straight-run gas-condensate benzenes into high-octane gasolines based on modified ZMS-5 zeolites // IOP Conferens Series: Earth and Environmental Science 21 (2014) 012029
4. Гумерова Н.И., Семенова К.А., Розанцева Г.М. и др. // Журнал СФУ. Серия: Химия.- 2012. - №1. – С.73-85.
5. Радишевская Н.И., Егорова Л.А., Козик В.В. Изучение состава и физико-химических свойств молибдофосфатов кобальта.// Журнал прикладной химии – 2003. – Т.76.- Вып.6. – С. 892-895.
6. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических координационных соединений: Пер. с англ./ Под ред. Ю.А. Пентина.- М.: Мир, 1991.- 536 с.
7. Бамыева Т.Г., Лобанева О.А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений.Л.:ЛГУ,1983.117с.
8. Boskovic C., Sedek M., Brownlee R. et al.//J.Chem.Soc. Dalton Trans. – 2001 – P. 187.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ГАЛЛИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА НА ЕГО КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

А.А. ВОСМЕРИКОВ¹, Л.Н. ВОСМЕРИКОВА²

Научный руководитель: старший научный сотрудник ИХН СО РАН Л.Н. Восмерикова

*¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия*

*²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия*

Природный и попутный нефтяной газы, широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), отходящие нефтезаводские газы могут быть конвертированы в жидкие продукты с использованием цеолитов семейства пентасил, обладающих уникальными молекулярно-ситовыми, адсорбционными и кислотными свойствами [2, 4-5]. Использование водородной формы пентасила позволяет получать до 30 % ароматических углеводородов. Повысить селективность образования ароматических углеводородов можно путем химического и термического модифицирования цеолита. Химическое модифицирование предусматривает введение в цеолит ионов металлов, а термическое – высокотемпературную обработку (ВТО) декатионированных и металлсодержащих пентасилов воздухом, водородом или водяным паром [1, 6]. В результате воздействия на катализатор высокой температуры за счет дегидрокислирования его поверхности происходит разрушение части кислотных центров, приводящее к изменению соотношения активных центров различных типов и, в конечном итоге, к изменению селективности превращения легких алканов по различным направлениям. В данной работе приводятся результаты исследований влияния предварительной высокотемпературной обработки галлийсодержащего цеолита на его кислотные и каталитические свойства в процессе ароматизации пропана.

Синтез галлийсодержащего цеолита с силикатным модулем $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3)=40$ осуществляли гидротермальной кристаллизацией алюмокремнегеля, в котором часть Al замещалась на Ga. Источником ионов Al^{3+} и Ga^{3+} служили водные растворы соответствующих азотнокислых солей, в качестве структурообразующей добавки использовали гексаметилендиамин, а жидкое стекло служило источником кремния. Содержание оксида галлия в цеолите составляло 1,85 % мас, а оксида алюминия 3,01 % мас. Для изучения влияния температуры прокаливания образец катализатора обрабатывали воздухом при 550-800 °С в течение 6 ч.

Превращение пропана в ароматические углеводороды изучали на стендовой установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 3,0 см³ при атмосферном давлении, температуре реакции 450-600 °С и объемной скорости подачи сырья 500 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения пропана, выход газообразных и жидких продуктов, а также рассчитывали селективность образования продуктов реакции.

Тестирование кислотных свойств катализаторов проводили методом программированной термодесорбции с использованием в качестве зонда молекулы аммиака [3]. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Результаты исследований кислотных свойств образца Ga-AC, обработанного воздухом при разной температуре, представлены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, высокотемпературная обработка до 600 °С практически не изменяет кислотные характеристики цеолита. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания до 800 °С приводит к значительному снижению концентрации сильных кислотных центров и к

небольшому уменьшению концентрации слабых кислотных центров, которые являются более термостабильными, чем сильнокислотные центры. Кроме того, при температуре обработки 800 °С происходит смещение максимума низкотемпературной формы десорбции аммиака в область более низких температур, что свидетельствует об уменьшении силы кислотных центров. Повышение температуры обработки Ga-AC приводит к постепенному исчезновению высокотемпературной формы десорбции аммиака.

Таблица 1

Кислотные свойства образца Ga-AC, подвергнутого высокотемпературной обработке

Т _{обработки} , °С	Т _{макс.} , °С		Концентрация, мкмоль/г		
	T _I	T _{II}	C _I	C _{II}	C _Σ
550	205	440	687	340	1027
600	195	430	645	336	981
700	185	420	609	208	817
800	165	сглажен	586	167	753

Примечание. T_I, T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C_I, C_{II} и C_Σ – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма, соответственно.

В таблице 2 представлены данные по влиянию температуры обработки на активность и селективность действия катализатора Ga-AC в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды. Как видно из приведенных данных, на образце Ga-AC превращение пропана начинается при температуре реакции 450 °С, а при 500 °С и выше происходит образование ароматических углеводородов, состоящих преимущественно из бензола, толуола и ксилолов, в небольших количествах также образуются алкилбензолы C₉₊, нафталин и алкилнафталины. Побочные продукты представлены газообразными углеводородами – метаном и этаном, в незначительном количестве присутствуют водород и олефины C₂-C₄, а также непревращенный пропан. С ростом температуры процесса происходит увеличение степени превращения пропана и селективности образования ароматических углеводородов. При температуре реакции 600 °С конверсия и селективность образования ароматических углеводородов на образце Ga-AC(550) достигают соответственно 97 и 51,6 %. Прокаливание образца Ga-AC при 600 °С в течение 6 ч приводит к повышению общей и ароматизирующей активности катализатора. При температуре реакции 500 °С выход ароматических углеводородов по сравнению с исходным образцом Ga-AC увеличивается на 5,2 %, а при 600 °С достигает максимального значения – 53,2 %. В продуктах реакции уменьшается содержание метана и низших олефинов. Степень превращения пропана при 600 °С достигает 99 %. Для образца Ga-AC, прокаленного при 700 °С, характерно некоторое снижение ароматизирующей активности катализатора. При температуре реакции 550 °С выход ароматических углеводородов на нем по сравнению с исходным образцом уменьшается на 4,5 % при практически одинаковой конверсии пропана. Для образца Ga-AC, подвергнутого температурной обработке при 800 °С, наблюдается существенное снижение степени превращения пропана, при этом его ароматизирующая активность сохраняется достаточно высокой. При 550 °С селективность образования на нем ароматических углеводородов составляет 53,4 % при степени превращения пропана 63 %. В образующихся на данном катализаторе продуктах содержится достаточно большое количество олефинов C₂-C₄, селективность их образования при 600 °С достигает 15,9 %, что свидетельствует о снижении его активности в реакции олигомеризации, протекающей с участием протонных кислотных центров (табл. 2). Таким образом, обработка галлийсодержащего катализатора при температуре 600 °С приводит к увеличению его ароматизирующей активности в превращении пропана, а после обработки катализатора при 800 °С ещё сохраняется достаточно высокая селективность образования ароматических углеводородов из пропана.

Таблица 2

Показатели процесса превращения пропана на Ga-AC, подвергнутом высокотемпературной обработке

Т _{обработки} , °С	T, °С	X, %	A, %	Селективность по продуктам, % мас.				
				H ₂	CH ₄	Алканы C ₂ -C ₅	Алкены C ₂ -C ₄	Арены
550	450	26	4,3	7,9	31,3	36,7	7,6	16,5
	500	68	34,7	4,6	25,9	13,9	4,6	51,0
	550	92	48,9	4,3	24,8	12,7	4,0	54,2
	600	97	50,1	4,4	25,1	13,5	5,4	51,6
600	450	33	5,3	6,7	37,5	34,1	5,6	16,1
	500	75	39,9	4,0	25,7	13,6	3,5	53,2
	550	95	52,9	4,3	24,6	12,3	3,1	55,7
	600	99	53,2	4,4	25,0	13,1	3,8	53,7
700	450	22	4,4	7,4	36,6	29,4	6,4	20,2
	500	62	29,2	5,2	29,9	13,5	4,6	46,8
	550	91	47,4	4,6	28,7	10,7	3,7	52,3
	600	98	48,1	4,9	29,6	13,4	3,2	48,9
800	450	9	1,9	7,6	21,2	34,8	15,8	20,6
	500	25	4,2	9,8	28,9	26,6	18,0	16,7
	550	63	33,7	5,0	16,1	12,8	12,7	53,4
	600	82	39,2	4,7	17,6	13,9	15,9	47,9

Примечание. T – температура процесса; X – конверсия; A – выход ароматических углеводородов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что под действием высокотемпературной обработки галлийсодержащего цеолитного катализатора до 800 °С происходит перераспределение кислотных центров по силе и концентрации, что приводит к преобладанию льюисовских слабокислотных центров. Использование предварительной высокотемпературной обработки позволяет улучшить каталитические свойства галлийсодержащего цеолитного катализатора в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды.

Литература

1. Caeiro G., Carvalho R.H., Wang X., e.a. Gas Phase catalysis by zeolites // J. Molec. Catal. A: Chemical. – 2006. – V. 255. – P. 131-158.
2. Nayak V.S., Chodhary V.R. Acid strength distribution and catalytic properties of H-ZSM-5// J. Catal. – 1983. – V. 81. – № 1. – P. 26-45.
3. Восмерилов А.В., Ерофеев В.И. Влияние механической обработки на каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов ароматизации низших алканов // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 69. – № 5. – С. 787-790.
4. Восмерикова Л.Н., Барбашин Я.Е., Восмерилов А.В. Синтез, кислотные и каталитические свойства кристаллических галлоалюмосиликатов // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 6. – С. 951-956.
5. Дергачев А.А., Лапидус А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – Москва, 2008. – № 4. – Т. LII. – С. 15-21.
6. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Создание и исследование цеолитных каталитических систем для превращения низкомолекулярных углеводородов в ценные химические продукты // Известия АН СССР. – Сер. хим. – 1998. – № 6. – С. 1071-1079.

АНАЛИЗ РЕАЛЬНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ УГЛЯ В₁, В₂₊₄ ВЕРХ. В₂₊₄, В₇, В₆, В₅ ИССЛЕДОВАННЫХ ПЛАСТОВ АПСАТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Гунина Е.В

Научный руководитель доцент Еремин А.Я.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия

Апсатское угольное месторождение находится оно на севере Забайкальского края, в 40 километрах от станции Новая Чара на БАМе. Основная часть добываемых углей соответствует высокоценной и остродефицитной в России марке К, без которой невозможно производство металлургического кокса высокого качества. Ресурсы каменных углей коксующихся марок оценивались в 2,2 миллиарда тонн. В настоящее время уголь Апсатского месторождения обогащают двух обогатительных фабриках – ЦОФ «Березовская» и ОФ «Матюшинская», находящиеся в Кемеровской области), отгрузка производится после выделения крупного высокозольного класса на мобильных сортировочных комплексах. Однако эти фабрики рассчитаны на обогащение углей Кузнецкого бассейна, что не позволяет получить концентрат высокого качества, т.к не учитывает особенности Апсатского месторождения.

Данная статья включает сравнительный анализ качественно-количественных показателей обогащения исследованных пластов В₁, В₂₊₄, В₂₊₄ верх, В₅, В₆, В₇ по объединённому машинному классу 50-0,5, поскольку было установлена закономерность изменения качественно-количественных показателей обогащения машинных классов +13 мм и 13-0,5 мм, что они аналогичны машинному классу 50-0,5 мм.

Был произведен расчет потерь и засорений теоретического концентрата посторонними фракциями, которые, собственно, и формируют получение реального концентрата при различных плотностях разделения. Расчет выполнен на основе экспресс-метода прогнозирования практических показателей продуктов обогащения. По этим данным была составлена итоговая таблица 1, в которой приведен качественно-количественные показатели реального концентрата, обусловленные природными свойствами угля исследованных пластов независимо от технических параметров процесса обогащения и применяемого оборудования.

Таблица 1

Апсатское месторождение Практический(ожидаемый) баланс продуктов обогащения угля крупностью 50-0,5 мм всех пластовых проб, %

Пласт	Плотность разделения, кг/м ³											
	1400-1800						1500-1800					
	Концентрат		Промпродукт		Отходы		Концентрат		Промпродукт		Отходы	
	выход	зола	выход	зола	выход	зола	выход	зола	выход	зола	выход	Зола
В ₁	66,7	8,8	29,8	14,8	3,5	60,7	81,7	9,4	14,8	17,6	3,5	60,7
В ₂₊₄	60,4	8,6	36,0	15,9	3,6	64,2	77,3	9,4	19,1	19,1	3,6	64,2
В ₂₊₄ верх	61,0	9,0	37,6	13,8	1,4	46,2	78,6	9,5	20,0	15,9	1,4	46,2
В ₅	55,9	11,6	39,9	19,1	4,2	61,9	73,7	12,5	22,1	22,0	4,2	61,9
В ₆	59,5	11,0	38,9	20,3	1,6	65,1	76,4	12,0	22,0	24,0	1,6	65,1
В ₇	57,4	11,0	38,7	15,6	3,9	70,2	75,9	11,6	20,2	17,5	3,9	70,2